

DERWENT-ACC-NO: 1995-317555

DERWENT-WEEK: 200129

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Water-absorbing polymer for sanitary materials -
prepd.
water-soluble by heating soln. contg. PVA and other
polymers, sepg. aggregates and reswelling.

PRIORITY-DATA: 1992JP-0126042 (May 19, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 07216101 A	August 15, 1995	N/A 005
C08J 003/24		
JP 3165734 B2	May 14, 2001	N/A 004
C08J 003/00		

INT-CL (IPC): A61L015/60, A61L027/00, B01J013/00, C08J003/00,
C08J003/24, C08L029/04, C08L101/00, D01F006/14, D01F006/50

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07216101A

BASIC-ABSTRACT:

Dried polymer hydrogel (I) having tough rubber-like elasticity is
prepd. by (1)
prepn. of high concn. soln. (II) contg. (a) polyvinyl alcohol (III)
having
degree of polymerisation 500-4,000, degree of saponification 90% or
more and
-CH₂CH(OH)- as major repeat unit and (b) other water-soluble polymer(s)
(IV),
(2) heating (II) at 105-150 deg.C under 1.2-5.0 atm. pressure, (3)
separation
of aggregates (V) from medium, and, (4) re-swelling (V) by treating
with water
to obtain (I).

Shape-memory polymer material prepared by drying (V) and stretching the
dried
(V) is also claimed.

Pref. (III) has degree of polymerisation 1,300-1,700, degree of
saponification
is above 95%. Pref. (IV) is water-soluble polymer with Mw
1,000-300,000 (opt.
2,000-200,000), esp. polyethylene glycol, polyacrylate, polyacrylamide

etc. are
exemplified.

USE - (I) is useful as water-absorbing polymer, material of sanitary materials,
sealant, water-retaining material, actuator, etc..

ADVANTAGE - (I) absorbs large amt. water quickly. (I) has remarkable elasticity, good light transmittance and oxygen-permeability etc. in addn. to water-absorbing property.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-216101

(43) 公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/24	CEX Z			
A 6 1 L 15/60				
27/00	P			
B 0 1 J 13/00	E			
			A 6 1 F 13/ 18	3 0 7 A
			審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 5 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願平4-126042

(22) 出願日 平成4年(1992)5月19日

(71) 出願人 000109543

テルモ株式会社

東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号

(71) 出願人 592106683

奈倉 正宣

長野県上田市大字築地744番地5

(72) 発明者 奈倉 正宣

長野県上田市大字築地744番地5

(72) 発明者 高原 和明

神奈川県足柄上郡中井町井ノ口1500番地

テルモ株式会社内

(54) 【発明の名称】 新規な高吸水形状記憶材料

(57) 【要約】

【構成】500～4,000の重合度及び90%以上のケン化度を有するポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、水蒸気の下に1.2～5.0気圧の圧力で105～150℃の温度に保持することにより得られる高含水高分子ブレンドヒドロゲルの乾燥物及び延伸乾燥物。

【効果】吸水に優れ、吸収した水を高分子との結合水とするため弾性に優れ、特に延伸乾燥物からなる形状記憶材料は吸水により、収縮するので、おむつ、生理用品、携帯用トイレ等の吸水剤、シール材、親水性のコート材、保水材、アクチュエーター等として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 500～4,000の重合度及び90%以上のケン化度を有する $-(CH_2-CH(OH))-$ の繰返し単位を主として有するポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、水蒸気の下に1.2～5.0気圧の圧力で105～150℃の温度に保持し、得られる凝集物を脱水後、水にて再膨潤することにより得られる強靱なゴム状を呈する高分子ブレンドヒドロゲルの乾燥物。

【請求項2】 500～4,000の重合度及び90%以上のケン化度を有する $-(CH_2-CH(OH))-$ の繰返し単位を主として有するポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、水蒸気の下に1.2～5.0気圧の圧力で105～150℃の温度に保持することにより得られる強靱なゴム状を呈する高分子ブレンドヒドロゲルの延伸乾燥物からなる形状記憶材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物及び高分子ブレンドヒドロゲルの延伸乾燥物からなる形状記憶材料に関するものである。詳しく述べると吸水速度が極めて速く吸水率が高い高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物及び吸水速度が極めて速く吸水率が高く、吸水の際に収縮する高分子ブレンドヒドロゲル延伸乾燥物からなる形状記憶材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリビニルアルコールの高濃度水溶液を繰返し凍結及び解凍することにより強靱な高含水ヒドロゲルが製造可能であることは知られている（特開昭57-130,543号）。この強靱なヒドロゲル形成の原因は、主に凍結及び解凍を繰返すことにより、ポリビニルアルコール分子間の水分子が結合水に変化し、これがヒドロゲル中の架橋点の役割をはたしていることも知られている。この種の強靱な高含水ヒドロゲルは、広範囲な生体材料としての用途に供されつつある。

【0003】また、ポリビニルアルコール水溶液にその他の水溶性高分子を大気圧下で、かつ100℃以下の温度で混合することによりゲルが形成されることも知られている〔高分子化学第17巻第273～278（1960年）〕。しかしながら、このようにして製造されたゲルを固体材料として利用する試みは、全くなされていない。その理由は、高分子ブレンド繊維を製造することを目的とする中でゲルが生成し、このゲルは繊維の紡糸液にとっては、形成されない方が良いものと考えられたためと思われる。

【0004】また、本発明者らは、既に加熱加圧下でポリビニルアルコールとその他の水溶性高分子をブレンドすることで高含水で且つ高弾性のポリビニルアルコール系ブレンドゲルを得られることを見出し（特開平3-

161046号）、人工皮膚用薄膜、ソフトコンタクトレンズあるいは人工関節等への利用を示唆した。

【0005】しかしながら、強靱なゴム弾性、高含水性、光透過性、酸素透過性等有用な特性を有する加熱加圧高分子ブレンドヒドロゲルの更なる利用方法の開発が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は強靱なゴム弾性、高含水性、光透過性、酸素透過性等有用な特性を有する加熱加圧高分子ブレンドヒドロゲルの新たな活用方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】これらの目的は、500～4,000の重合度及び90%以上のケン化度を有する $-(CH_2-CH(OH))-$ の繰返し単位を主として有するポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、水蒸気の下に1.2～5.0気圧の圧力で105～150℃の温度に保持し、得られる凝集物を脱水後、水にて再膨潤することにより得られる強靱なゴム状を呈する高分子ブレンドヒドロゲルの乾燥物から構成される本発明によって達成される。これらの目的は、また、500～4,000の重合度及び90%以上のケン化度を有する $-(CH_2-CH(OH))-$ の繰返し単位を主として有するポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、水蒸気の下に1.2～5.0気圧の圧力で105～150℃の温度に保持し、得られる凝集物を脱水後、水にて再膨潤することにより得られる強靱なゴム状を呈する高分子ブレンドヒドロゲルの延伸乾燥物からなる形状記憶材料で構成される本発明によって達成される。

【0008】本発明はまた、該ポリビニルアルコールと該他の水溶性高分子との混合比が85:15～60:40である。高分子ブレンドヒドロゲルの乾燥物あるいは延伸乾燥物からなる形状記憶材料である。

【0009】本発明はさらに、該他の水溶性高分子の重量平均分子量が1,000～300,000である高分子ブレンドヒドロゲルの乾燥物あるいは延伸乾燥物からなる形状記憶材料である。

【0010】本発明はまた、該他の水溶性高分子がポリエチレングリコールまたはポリアミノ酸またはその塩である高分子ゲルの乾燥物あるいは延伸乾燥物からなる形状記憶材料である。

【0011】本発明で使用されてるポリビニルアルコールは、重合度500～4,000、好ましくは1,000～2,000、最も好ましくは1,300～1,700であり、またケン化度が90%以上、好ましくは95%以上であり、 $-(CH_2-CH(OH))-$ の繰返し単位を主として有してなるものである。

【0012】このポリビニルアルコールに混合される他

の水溶性高分子としては、例えばポリエチレングリコール、ポリアクリル酸またはその塩、アクリル酸-アクリルアミド共重合体またはその塩、ポリアリルアミン、ポリアクリルアミド、ポリグルタミン酸塩等のポリアミノ酸塩、アルギン酸塩、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース等の天然または半合成のカルボン酸塩、ポリビニルピロリドン等がある。これらの水溶性高分子は、重量平均分子量が1,000~300,000、好ましくは2,000~200,000である。該ポリビニルアルコールと該他の水溶性高分子との重量比は、85:15~60:40、好ましくは80:20~70:30である。即ち、該重量比の範囲外ではゴム状高分子ブレンドヒドロゲルの収率が低くなるからである。これらのポリビニルアルコールと他の水溶性高分子との混合物は水溶液として用いられるが、その濃度は8~40重量%、好ましくは10~35重量%である。

【0013】本発明においてポリビニルアルコール水溶液の濃度を高くする理由は、ポリビニルアルコールと水との混合比を、存在する水の大半が結合水となるようにし、これにより高分子間の架橋密度を増加させるためである。この結果、非晶ゴム化が促進されることが期待される。

【0014】高含水高分子ブレンドヒドロゲルの製造は、特開平3-161046号に示す通りである。即ち、ポリビニルアルコールと他の水溶性高分子との所定濃度の混合水溶液を作り、ついで該混合水溶液をオートクレーブに入れ、水蒸気の下で1.2~5.0気圧、好ましくは1.5~3.7気圧、かつ105~150℃、好ましくは110~140℃の温度で30~120分、好ましくは45~90分間加熱加圧して行なわれる。

【0015】本発明においてオートクレーブを用いる理由、即ち水蒸気の下で加圧加熱する理由は、高濃度ポリビニルアルコール水溶液が大気圧下においては、水の沸点である100℃付近まで加熱しても溶解しにくいものに対して、オートクレーブを用いることにより高温高圧とすれば容易に溶解させることが可能となるためであり、かつまたポリビニルアルコールにその他の水溶性高分子をブレンドする際、両者の相互拡散を容易とし、強固な高分子間相互作用による高分子間コンプレックスを形成させ、このコンプレックスに架橋点の役割を果たせるためでもある。これらの作用の相乗効果により強靱なゴム状高分子ブレンドヒドロゲルが形成されるものと思われる。

【0016】本発明の高分子ブレンドヒドロゲルの乾燥物は、上記のように作成した高分子ブレンドヒドロゲルを公知の乾燥方法で乾燥、例えば風乾することによって得られる。また、本発明の高分子ブレンドヒドロゲルの延伸乾燥物からなる形状記憶材料は、作成した高分子ブレンドヒドロゲルを公知の方法で1軸もしくは2軸延伸し、延伸した状態で固定し、公知の乾燥方法で乾燥する

ことによって得られる。このようにして得られる高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物及び延伸乾燥物からなる形状記憶材料は、各種形状に加工することが可能である。例えば、板状、フィルム状、糸状、中空糸、粉末等に行うことができる。

【0017】中空糸状にする場合には、ポリビニルアルコールと他の水溶性高分子との所定濃度の混合水溶液を前述のように加熱加圧し、得られた溶液を紡糸水で膨潤することにより得られ、物質透過分離膜や人工血管への利用も可能である。この中空糸を乾燥する際、延伸固定下で行うと、吸水の際収縮が生じ、もとの形状に戻るため透析器として成型後通水すれば膨潤による弛みもなく都合が良い。

【0018】しかもこの中空糸膜はμmオーダーの蜂の巣状構造を持ちかなり大きなサイズの粒状物を除去可能である。

【0019】延伸固定後の乾燥物は上述のように吸水により収縮し、もとの形状を示すのでアクチュエーターとしての利用も可能である。この様な収縮の原因はゲルの構造に由来するものである。即ち、極めて多くのポリビニルアルコール(PVA)微結晶及びポリビニルアルコール(PVA)とポリエチレングリコール(PEG)間のコンプレックスの形成により架橋密度の大きな架橋構造を持ち、この様な架橋密度が高い事は延伸による分子間のずり変形を起こりにくくし、有効に非晶鎖が配向する事を可能とし、乾燥により配向が固定される。この様な延伸固定後の乾燥試料が吸水すると、配向非晶鎖がエントロピー弾性を示し収縮すると考えられる。

【0020】本発明のゲル乾燥物あるいは延伸乾燥物からなる形状記憶材料、特に繊維は、吸水速度が極めて速く吸水率も自重の約4倍を超える。この高吸水性もまた数μmのオーダーの三次元的な蜂の巣構造が水分を多量に、急速に吸収する事を可能にしていると考えられる。

【0021】更に、極細繊維、粉末は表面積が大きいため上記の高吸水性を一層向上させ、おむつ、生理用品等の吸水剤としても利用可能である。吸水により収縮するので後処理も容易になるとの利点もある。2軸延伸したフィルム、シート等についても同様である。

【0022】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に説明する。なお、下記実施例において、含水率は次の定義による。

【0023】

【数1】

$$\text{吸水率 (\%)} = \frac{\text{吸水ゲル}-\text{ゲル乾燥物}}{\text{ゲル乾燥物}} \times 100$$

【0024】実施例1

1. 繊維の作成

a) 紡糸液の作成

ポリビニルアルコール (PVA) は PVA-120 (クラレポバル) ケン化度 99.85% 重合度 1200 の粉末状 PVA を使用した。ポリエチレングリコール (PEG) は和光純薬 (株) 製 PEG4000、平均分子量 3000 のものを使用した。

【0025】ブレンドには耐圧硝子工業 (株) 製、簡易化学反応装置 (TEM-V1000 型) を使用した。この装置にブレンド水溶液が 20wt%、ポリビニルアルコールとポリエチレングリコールの混合比が 80:20 になるように各粉末と蒸留水を入れる。中の温度と圧力が 150℃ になるまで攪拌しながら昇温していく。目標温度に達した後、電源を切り 50℃ まで温度を下げ紡糸液とした。

【0026】b) ゲル紡糸による中空糸の作製

イ) 紡糸条件

ノズル 外径…2.0mm 内径…0.7mm

凝固液 ……メタノール (99.6% 含有) (-50℃)

【ドライアイス】

内液 ……メタノール (99.6% 含有) (-40～-30℃) 【ドライアイス】

押出圧力 ……+1kg/mm²。

【0027】ロ) 紡糸方法

中空部分を作るために、予め内液を自由落下させ、続いて紡糸水溶液を紡糸浴中から約 1kg/mm² で -50℃ の凝固浴中に押し出し、急冷によって固化させ、その*

表 - 1

高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物					
時間 (min)	10	30	60	90	120
吸水率 (%)	254	344	405	419	417
伸長率 (%)	32	36	38	38	38

【0033】

※ ※ 【表2】

表 - 2

高分子ブレンドヒドロゲル延伸乾燥物からなる形状記憶材料					
時間 (min)	10	30	60	90	120
吸水率 (%)	334	374	406	425	430
収縮率 (%)	38	43	43	43	43

【0034】高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物及び高分子ブレンドヒドロゲル延伸乾燥物からなる形状記憶材料ともに急速に含水し、その後も継続的に吸水した。また、高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物は吸水することにより 30～40% 膨潤した。

【0035】一方、高分子ブレンドヒドロゲル延伸乾燥物からなる形状記憶材料は吸水すると約 40% 収縮し、もとの形状に近づいた。

★50

* 後徐々に解凍し、水に戻し中空糸を作成した。次いで、作成した中空糸を室温で 24 時間風乾し高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物を得た。

【0028】また、作成した中空糸を 3 倍に延伸固定後、室温で 24 時間風乾し高分子ブレンドヒドロゲル延伸乾燥物からなる形状記憶材料を得た。

【0029】中空糸のサイズはノズルの外径と内径、押出圧力を替えることにより変化させることも出来る。

【0030】中実糸を作成したいときは内液を流さず紡糸すれば容易に得ることが出来る。極細繊維は、マイナス数十℃ のメタノール中にジェット紡糸し、乾燥すれば簡単に得られる。このような極細繊維を得るための装置は紡糸の際のノズル部に高速で空気を流すことにより達成される。ジェット紡糸の際、紡糸口のサイズは直径 250μm、窒素ガス圧 11kg/cm²、伸長用の吹き出し空気流量 9m³/hr で -50℃ のメタノール中に紡糸し、直径 4μm の繊維を得ることが出来る。

【0031】〔試験例1〕実施例1で作成した高分子ブレンドヒドロゲル乾燥物及び高分子ブレンドヒドロゲル延伸乾燥物からなる形状記憶材料を水中に浸漬した際の吸水率 (%) 及び伸長率 (%) 収縮率 (%) を表1、表2に示した。

【0032】

【表1】

★ 【0036】〔試験例2〕乾燥前のゲル状態で X 線回折強度の散乱角依存性を調べると、水によるハローに加え、20° 付近に PVA 微結晶による回折が僅かに観測され PVA 微結晶が架橋点の役割を果たしていることが分る。

【0037】ゲルの溶解挙動を DSC により調べると、PVA 微結晶による溶解が 60℃ 付近に現れ、更に高温側にも溶解ピークが観測される。この高温側のピークは

7

PVAとPEG間で形成されたコンプレックスの溶解によるものと予想され、これもまた架橋点の役割を果たしていると考えられる。

【0038】ゲルの凍結乾燥物のX線回折写真には、PVA微結晶による回折リングが現れ、繊維化の際に配向は起こらないことが分る。結晶化度は48(%)で、ブレンドフィルムの約2倍の値であった。

【0039】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は500～4,000の重合度及び90%以上のケン化度を有する
 $-(CH_2-CH(OH))-$ の繰り返し単位を主とし

8

て有するポリビニルアルコールと、その他の水溶性高分子との高濃度混合水溶液を、水蒸気の下に1.2～5.0気圧の圧力で105～150℃の温度に保持することにより得られる強靱なゴム状を呈する高含水高分子ブレンドヒドロゲルの乾燥物及び延伸乾燥物からなる形状記憶材料であるから、吸水に優れ、吸収した水を高分子との結合水とするため弾性に優れ、特に延伸乾燥物からなる形状記憶材料は吸水により、収縮するので、おむつ、生理用品、携帯用トイレ等の吸水剤、シール材、親水性のコート材、保水材、アクチュエーター等として有用である。

10

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
 C08L 29/04

識別記号 庁内整理番号
 LGS
 LGT
 LGU
 LGX

FI

技術表示箇所

// D01F 6/14
 6/50

A
 Z